

51

Int. Cl.:

C 07 c

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 o, 5/03

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1768 313

Aktenzeichen: P 17 68 313.5

Anmeldetag: 27. April 1968

Offenlegungstag: 29. April 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung höhermolekularer mehrwertiger Alkohole

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Rutzen, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 4000 Düsseldorf-Holthausen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Gcs. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 19. 3. 1969

DT 1768313

Henkel & Cie GmbH

Patentabteilung
D 3529

Düsseldorf, den 26. April 1966
Henkelstrasse 67
Dr.E/Et

1768313

Neue Patentanmeldung

D 3529

Verfahren zur Herstellung höhermolekularer mehrwertiger
Alkohole

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung höhermolekularer mehrwertiger Alkohole aus di- oder oligomeren Fettsäuren bzw. deren Estern.

Es ist bekannt, dass di- und/oder oligomere Fettsäuren, die durch Polymerisation ungesättigter Fettsäuren hergestellt werden können, durch Hochdruckhydrierung in die entsprechenden mehrwertigen Alkohole überführt werden können.

Nach dem US-Patent 2 347 562 wird die Hydrierung in der Weise durchgeführt, dass Methylester di- und oligomerer Fettsäuren mit 10 Gew. % Kupferchromit vermischt und bei 225 atü und 250°C im Autoklaven hydriert werden. Abgesehen davon, dass die diskontinuierliche Arbeitsweise des Ver-

109818/2181

fahrens unwirtschaftlich und aufwendig ist, haben die resultierenden Alkohole auch beträchtlich hohe Verseifungszahlen, deren Werte mit 14,1 und 19,5 angegeben werden.

Verbesserte Produkte mit Verseifungszahlen um 5 werden bei kontinuierlicher Arbeitsweise nach dem Verfahren der Holländischen Patentschrift 6 606 953 erhalten. Dort wird ein kupferhaltiger Kontakt mit dem alkoholischen Endprodukt angeteigt und vermittels schnell strömenden Wasserstoffs mit den zu hydrierenden di- und oligomeren Fettsäuren vermischt. Der Nachteil des Verfahrens besteht darin, dass der Katalysator vom Endprodukt abfiltriert, zum Teil durch frischen ersetzt und wieder mit Endprodukt zu einer Suspension angeteigt werden muss. Insbesondere die Abtrennung des Katalysators bereitet infolge der hohen Viskosität der di- und oligomeren mehrwertigen Alkohole Schwierigkeiten und erfordert einen beträchtlichen apparativen Aufwand.

Es wurde nun gefunden, dass sich die geschilderten Nachteile vermeiden lassen und überdies Produkte mit verbesserter Qualität erhalten werden, wenn man die Hydrierung di- und oligomerer Fettsäuren oder ihrer Ester in kontinuierlicher Arbeitsweise in Gegenwart kupfer- und/oder zink-

haltiger Festbettkatalysatoren bei Temperaturen zwischen 200 und 350, vorzugsweise 220-310°C und Drücken zwischen 200 und 300 atü, insbesondere 250-270 atü mit einem Wasserstoffüberschuss, der das 50-500fache der theoretisch erforderlichen Menge beträgt, gegebenenfalls unter Zusatz eines Lösungsmittels durchführt.

Als Katalysatoren sind alle diejenigen kupfer- und/oder zinkhaltigen Kontakte brauchbar, wie sie für die Hydrierung von Fettsäuren zu Fettalkoholen eingesetzt werden. Die Katalysatoren können demnach neben Kupfer und/oder Zink auch noch andere Metalle, wie z.B. Aluminium, Chrom, Vanadin, Wolfram, Molybdän, insbesondere aktivierende Zusätze wie Barium und Cadmium enthalten.

Die Katalysatoren können in kompakter Form, z.B. als Tabletten oder auf geeigneten Trägermaterialien, beispielsweise Bimsstein, Kieselgel, Tonerde, natürlichen und synthetischen Zeolithen verwendet werden.

Als Beispiele für in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendbare Festbettkatalysatoren sind zu nennen: stückiges Zinkchromit, mit Barium aktiviertes, tablettiertes Kupfer-

chromit, tablettierter Zink-Kupfer-Kontakt, Zink-Kupfer-Kontakt auf Kieselgel, Kupfer-Chrom-Kontakt auf Kieselgel.

Die kompakten Katalysatoren können in bekannter Weise durch Mischen der betreffenden oxidischen oder hydroxidischen Bestandteile in angepaseter oder suspendierter Form hergestellt und anschliessend in stückige Form überführt werden. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, dass die getrocknete Katalysatormischung, gegebenenfalls unter Zusatz von Bindemitteln und/oder Graphit, tablettiert wird.

Die Katalysatoren auf Träger können in bekannter Weise durch Imprägnieren des Trägermaterials mit den betreffenden Salzlösungen, z.B. den Nitraten der oben genannten Metalle, und anschliessendes Trocknen und Glühen hergestellt werden. Man kann auch fertige, handelsübliche Trägerkatalysatoren, wie z.B. den Katalysator 1044 von Houdry-Hüls, einen Kupfer-Chrom-Kontakt auf Kieselgel, einsetzen.

Die Katalysatoren werden zweckmässig vor Beginn der eigentlichen Hydrierung einer vorsichtigen Reduktion unterworfen. Hierzu werden sie in einen Hydrierofen gefüllt und unter 50-120 atü Stickstoffdruck durch vorsichtige kontinuierliche

Wasserstoffzugabe bei 120-240°C langsam reduziert. Bei stückigen Katalysatoren kann eine Nachreduktion von 1-2-stündiger Dauer unter Wasserstoff bei 200-250 atü und 250-300°C vorteilhaft sein.

Zur Schonung der Kontakte und zur Förderung der Reaktionsprodukte kann es von Vorteil sein, die Hydrierung der hochviskosen Ausgangsstoffe in Anwesenheit eines Lösungsmittels durchzuführen. Die einzusetzende Menge an Lösungsmittel wird zweckmässig so gewählt, dass pro Volumenteil Ausgangsmaterial 0,5 - 10, vorzugsweise 2 - 3 Volumenteile Lösungsmittel im Reaktionsgemisch vorhanden sind. Geeignete Lösungsmittel sind insbesondere niedere aliphatische Alkohole mit 1-4 Kohlenstoffatomen. Lösungsmittel und Ausgangsmaterial können vermischt oder getrennt in die Hydrierapparatur eingespeist werden. Das getrennte Einspeisen ist zu bevorzugen, wenn Ausgangsmaterial und Lösungsmittel nicht oder nur wenig miteinander mischbar sind.

Die in dem erfindungsgemässen Verfahren als Ausgangsstoffe einzusetzenden di- und/oder oligomeren Fettsäuren bzw. deren Ester sind Polymerisationsprodukte von ein- oder mehrwertigen, ein- oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren, wie z. B. Ölsäure,

Linolsäure, Linolensäure, Palmitoleinsäure, Elaidinsäure, Erucasäure bzw. Estern dieser Verbindungen, insbesondere mit niederen aliphatischen Alkoholen. Ferner können als Ausgangsstoffe Polymerisationsprodukte von Gemischen ein- oder mehrwertiger ungesättigter Fettsäuren oder Fettsäuregemischen, die neben ungesättigten auch gesättigte Komponenten enthalten, eingesetzt werden, z.B. die aus natürlichen Fetten wie Talg, Olivenöl, Baumwollsaatöl gewonnenen Fettsäuregemische.

Die Polymerisation der Fettsäuren, Fettsäuregemische bzw. der entsprechenden Ester kann auf beliebige Weise, auch unter Zusatz sogenannter Co-Monomerer, erfolgt sein. Dementsprechend kann das als Ausgangsstoff einzusetzende Polymerisationsprodukt neben dimeren wechselnde Menge monomerer, trimerer und oligomerer Fettsäuren bzw. Fettsäureester enthalten. Enthalten die Ausgangsstoffe grössere Mengen monomerer Fettsäuren bzw. Fettsäureester, so kann es zweckmässig sein, diese erst nach der Hydrierung als alkoholischen Monomeranteil destillativ abzutrennen.

Es kann vorteilhaft sein, die Ausgangsstoffe und gegebenenfalls das Lösungsmittel vor dem Einspielen in die Reaktions-

BAD ORIGINAL-7-

109818/2181

apparatur auf 50 - 350° C vorzuwärmen.

Die Hydrierung kann in kontinuierlicher Arbeitsweise in üblichen, kontinuierlich arbeitenden Druck-Hydrierapparaturen mit Gaskreislauf durchgeführt werden.

Zur Hydrierung kann technisch reiner Wasserstoff verwendet werden. Ein Teil des Wasserstoffs kann durch beliebige, unter den Reaktionsbedingungen inerte Gase ersetzt werden. Der Wasserstoff bzw. das Wasserstoff-Inertgas-Gemisch wird im Kreislauf geführt. Die Gasumlaufmenge beträgt 1 - 40, vorzugsweise 10 - 25, Druckliter pro Stunde und pro Liter Kontaktvolumen.

Die Verfahrensprodukte zeichnen sich durch niedrige Verseifungszahlen und sehr gute Farbqualität, meist völlige Farblosigkeit, aus. Hervorzuheben ist, daß die Hydrierprodukte meist bedeutend günstigere farbliche Eigenschaften besitzen als das Ausgangsmaterial. Sie können auf vielfache Weise Verwendung finden. Besondere Bedeutung haben sie als Lackkomponenten erlangt, da sie nach Umsetzung mit geeigneten Diisocyanaten in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln Lacküberzüge ergeben, die sich durch große Elastizität und Chemikalienbeständigkeit auszeichnen.

Die nachfolgenden Beispiele wurden in einer Hydrierapparatur durchgeführt. Sie aus einem beheizten Druckofen von

169810/2181

BAD ORIGINAL

14 l Inhalt, einem Gasumlaufsystem, Vorwärmer, Kühler und Druckabscheider zur Abtrennung des Wasserstoffs und zum Entspannen des Reaktionsproduktes bestand.

Bei dem vorgegebenen Kontaktvolumen von 14 l kann die Gasumlaufmenge in der verwendeten Apparatur zwischen 14 und 560 Drucklitern pro Stunde betragen.

Die entspannten Rohprodukte wurden destillativ von gegebenenfalls vorhandenem Lösungsmittel und Monomeralkoholen befreit und anschließend Verseifungszahl und OH-Zahl bestimmt. Die Farbqualität wurde durch Messung der Farbwerte mit einem Lovibond-Tintometer unter Verwendung einer 5 1/4 Zoll-Küvette in den Bereichen gelb, rot, blau bestimmt.

A. Herstellung eines bariumhaltigen Kupferchromit-Kontaktes.
2,6 kg Bariumnitrat wurden in 80 l Wasser gelöst und der auf 70° C erwärmten Lösung 21,8 kg Kupfernitrattrihydrat zugefügt. Nach vollständiger Auflösung des Kupfernitrates wurde langsam und unter Rühren eine Ammoniumchromatlösung zugegeben, die durch Auflösen von 12,6 kg Ammoniumdichromat in 60 l Wasser und Zugabe von 15 l 28 %iger Ammoniaklösung hergestellt worden war. Die entstandene Suspension wurde noch 1 Stunde gerührt, der Niederschlag abfiltriert, bei 110° C getrocknet und anschließend bei

350-450°C geglüht, Das geglühte Produkt wurde zunächst mit insgesamt 240 l 10%iger Essigsäure und anschliessend mit insgesamt 480 l Wasser digeriert. Das abfiltrierte Barium-Kupferchromit wurde bei 110°C getrocknet, mit 3 Gewichts-% Graphit vermischt, zunächst vorverpresst und anschliessend zu 4 mm Tabletten verarbeitet.

B. Herstellung eines Kupfer-Zink-Kontaktes.

22,5 kg Zinksulfatheptahydrat und 22,5 kg Kupfersulfat-pentahydrat wurden in 160 l Wasser gelöst. Die Lösung wurde in eine zweite Lösung von 28 kg Soda in 450 l Wasser langsam unter Rühren eingegeben. Die entstandene Suspension wurde 3 Stunden bei 50°C gerührt, anschliessend filtriert und mit Wasser sulfatfrei gewaschen. Der Filterkuchen wurde bei 100°C getrocknet, mit 3 Gewichts-% Graphit vermahlen und zu 4 mm Tabletten verpresst.

Beispiel 1

Mit den gemäss A hergestellten Katalysator-Tabletten wurde ein 14 l Hydrierofen gefüllt und mit Stickstoff ein Druck von 50 atü eingestellt. Nach Aufheizen auf 240°C wurde der Katalysator durch vorsichtige, kontinuierliche Wasserstoffzugabe langsam reduziert. Anschliessend wurde der Katalysator 1 Stunde bei 280°C und 250 atü Wasserstoffdruck nachreduziert. Über den Kontakt wurden stündlich eine auf 240°C vorerhitzte Mischung von 3 l Methanol mit 1 l einer käuflichen Dimerfettsäure (Empol 1022) gegeben, die im wesentlichen aus dimerer zweibasischer ungesättigter Fettsäure mit 36 Kohlenstoffatomen bestand und die Kennzahlen

Säurezahl	190
Verseifungszahl	198
Jodzahl	104

hatte. Die Hydrierung erfolgte bei 240°C und 250 atü Wasserstoffdruck bei einem Gasumlauf von ca. 290 Drucklitern pro Stunde. Das entspannte Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des Methanols und anderer niedrig siedender Bestandteile im Wasserstrahlvakuum auf 100°C erhitzt. Der verbleibende Rückstand hatte folgende Kennzahlen:

Verseifungszahl	1,5
OH-Zahl	196

1768313

Farbwerte	gelb	rot	blau
(Lovibond 5 ¹ / ₄)	0,3	0,0	0,0

Die auf gleiche Weise bestimmten Farbwerte des Ausgangsmaterials waren:

	gelb	rot	blau
	29,9	10,4	0,0

Beispiel 2

Über denselben Kontakt wie in Beispiel 1 wurden mittels getrennter Pumpen stündlich 3 l Methanol und 1 l eines Dimethylesters einer dimeren ungesättigten Fettsäure mit 36 Kohlenstoffatomen mit den Kennzahlen

Säurezahl	4,1
Verseifungszahl	187
Jodzahl	134

geleitet. Methanol und Dimerfettsäureester waren auf 250° C vorerhitzt. Die Hydrierung erfolgte bei 250° C, 250 atü Wasserstoffdruck und einem Gasumlauf von ca. 290 Druckliter pro Stunde. Das entspannte und gemäß Beispiel 1 aufgearbeitete Produkt hatte die Kennzahlen:

Verseifungszahl	5,0
OH-Zahl	183

109818/2181

1768313

Die Farbwerte waren (Lovibond $5\frac{1}{4}$)

gelb	rot	blau
4,2	1,0	0,0

Beispiel 3

14 l der gemäss B hergestellten Katalysatortabletten wurden in den Hydrierofen gefüllt, ein Stickstoffdruck von 50 atü eingestellt und der Ofen auf 240°C aufgeheizt. Durch vorsichtige, kontinuierliche Zugabe von Wasserstoff wurde der Kontakt im Verlauf von 20 Stunden bei gleichbleibender Temperatur reduziert. Anschliessend wurden über den Kontakt mittels getrennter Pumpen stündlich 3 l Methanol und 1 l Dimethylester einer ungesättigten Dimerfettsäure mit 36 Kohlenstoffatomen und den Kennzahlen:

Säurezahl	3,7
Verseifungszahl	190
Jodzahl	116

beides auf 235°C vorerhitzt, gegeben. Die Hydrierung wurde bei 235°C , 250 atü Wasserstoffdruck und einem Gasumlauf von 240 Drucklitern pro Stunde durchgeführt.

Das entspannte und gemäss Beispiel 1 aufgearbeitete Reaktionsprodukt hatte die Kennzahlen:

Verseifungszahl	1,8
OH-Zahl	192
Jodzahl	65,9

und die Farbwerte (Lovibond 5¹⁴)

gelb	rot	blau
9,0	1,0	0,0

Die auf gleiche Weise bestimmten Farbwerte des Ausgangsmaterials waren:

gelb	rot	blau
29	20	8

Beispiel 4

Der 14 l Ofen der Hydrierapparatur wurde mit einem handelsüblichen Kupferchromit-Kieselgur-Katalysator (Katalysator 1044 von Houdry-Hüls) gefüllt und der Katalysator nach Vorschrift der Herstellerfirma unter 120 atü Stickstoffdruck bei 120°C durch vorsichtige Zugabe von Wasserstoff langsam im Verlauf von 11 Stunden reduziert.

Über den Kontakt wurden pro Stunde mittels getrennter Pumpen 3 l Methanol und 1 l Dimethylester einer ungesättigten Dimerfettsäure mit 36 Kohlenstoffatomen und den Kennzahlen:

Säurezahl 0,5
Verseifungszahl 187
Jodzahl 124

gegeben. Methanol und Dimerfettsäureester wurden auf 236°C vorerhitzt. Die Hydrierung wurde bei 236°C , 250 atü Wasserstoffdruck und einem Gasumlauf von 240 Drucklitern durchgeführt.

Das gemäss Beispiel 1 aufgearbeitete Reaktionsprodukt hatte die Kennzahlen

Verseifungszahl 1,9
OH-Zahl 199
Jodzahl 29

und war wasserhell.

Die mit der Erfindung erzielbaren Vorteile bestehen insbesondere darin, dass die nach dem erfindungsgemässen Verfahren herstellbaren höhermolekularen mehrwertigen Alkohole besonders niedrige Verseifungszahlen haben und eine ausgezeichnete Farbqualität aufweisen. Darüber hinaus bietet der erfindungsgemäss einzusetzende Festbettkatalysator den Vorteil, dass die bisher erforderliche Arbeitsstufe zur Abtrennung des Katalysators aus dem Reaktionsprodukt entfällt

und die Herstellung der höheren mehrwertigen Alkohole damit rentabler gestaltet wird.

Es war nach dem bisherigen Stand der Technik nicht vor-
auszusehen, dass sich di- und oligomere Fettsäuren bzw.
deren Ester durch Hochdruckhydrierung an Festbettkataly-
satoren, insbesondere in kontinuierlicher Arbeitsweise,
in die entsprechenden Alkohole überführen lassen, da aus
den bekannten Arbeitsweisen die Notwendigkeit einer fei-
nen homogenen Verteilung des Katalysators im Reaktionsge-
misch und mithin einer langen Verweilzeit der Ausgangs-
stoffe am Kontakt herzuleiten war. Es ist daher als be-
sonders überraschend zu bezeichnen, dass die erfindungs-
gemässe Arbeitsweise zusätzlich noch eine Qualitätsver-
besserung der Produkte erbracht hat.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung höhermolekularer mehrwertiger Alkohole durch Hydrierung di- und/oder oligomerer Fettsäuren oder deren Estern in Gegenwart Kupfer- und/oder zinkhaltiger Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 150 und 350° C und Drücken zwischen 200 und 300 atü, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren als stückige Festbettkatalysatoren eingesetzt werden und die Hydrierung mit einem Wasserstoffüberschuß, der das 50 - 500-fache der theoretisch erforderlichen Menge beträgt, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt und das Hydriergas mit einem Umlauf von 1 - 40 Drucklitern pro Stunde und pro Liter Kontaktvolumen im Kreislauf geführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasumlaufmenge 10 - 25 Druckliter pro Stunde und pro Liter Kontaktvolumen beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Lösungsmittel in Mengen von 0,5 - 10, vorzugsweise 2 - 3 Volumenteilen pro Volumenteil di- und/oder oligomerer Fettsäuren bzw. Fettsäureester eingesetzt werden.

1768313

- 17 -

4. Verfahren nach Anspruch 1 - 2; dadurch gekennzeichnet,
daß als Lösungsmittel aliphatische Alkohole mit 1 - 4
Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

H E N K E L & C I E . GmbH.
i.A.

Dr. Haas

(Dr. Haas)

Dr. Benzel

(Dr. Benzel)

109818/2181

BAD ORIGINAL